



#4
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Kenichi MACHIDA et al.

Application No.: 10/084,480

Filed: February 28, 2002

Docket No.: 112069.01

For: PHOTOCHEMICAL HOLE BURNING MEDIA

CLAIM FOR PRIORITY

Director of the U.S. Patent and Trademark Office
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2001-057113 filed March 1, 2001.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

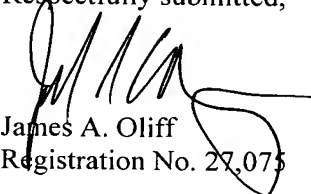
 X is filed herewith.

 was filed on in Parent Application No. filed .

 will be filed at a later date.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,



James A. Oliff
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong
Registration No. 36,430

JAO:JSA/zmc

Date: April 26, 2002

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

<p>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>
--



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-057113

[ST.10/C]:

[JP2001-057113]

出 願 人

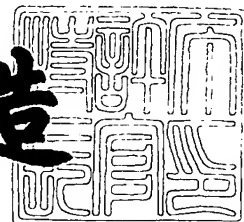
Applicant(s):

大阪大学長

2002年 2月22日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3009378

【書類名】 特許願

【整理番号】 U2000P208

【提出日】 平成13年 3月 1日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G11B 7/00

【発明の名称】 光化学ホールバーニング媒体

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府箕面市栗生間谷西 1 - 4 - 5 - 4 0 1

 【氏名】 町田 憲一

【特許出願人】

 【識別番号】 391016945

 【氏名又は名称】 大阪大学長 岸本 忠三

【代理人】

 【識別番号】 100072051

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

 【識別番号】 100059258

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9709713

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光化学ホールバーニング媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体マトリックス中に、希土類錯体及び還元剤を分散させた材料からなることを特徴とする光化学ホールバーニング媒体。

【請求項 2】 希土類錯体が、ユウロピウム(III)クラウンエーテル錯体、ユウロピウム(III)ポリエーテル錯体、ユウロピウム(III)クリプタンド錯体からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の媒体。

【請求項 3】 還元剤が、有機-無機複合化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の媒体。

【請求項 4】 有機-無機複合化合物が、シラン化合物またはジシラザン化合物である請求項3記載の媒体。

【請求項 5】 シラン化合物またはジシラザン化合物が、ヘキサメチルジシランに代表されるヘキサアルキルジシラン、もしくは、ヘキサメチルジシラザンに代表されるヘキサアルキルジシラザンからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項4記載の媒体。

【請求項 6】 有機-無機複合化合物が、有機スズ化合物である請求項3記載の媒体。

【請求項 7】 有機スズ化合物が、 $R\text{SnSn}R$ で表される化合物(但し、 R は、アルキル基、又はアリール基を示す。)である請求項6記載の媒体。

【請求項 8】 固体マトリックスが、シリカ、酸化ゲルマニウム、酸化ホウ素、五酸化リン、酸化テルルに代表されるガラス形成化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1~7項のいずれか1項に記載の媒体。

【請求項 9】 前記固体マトリックスに、さらに Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、及び Ta_2O_5 からなる群から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項8記載の媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、波長多重型高密度記録を提供する光メモリに関し、特に、光化学ホールバーニング媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

記録した情報を別の情報に書き換えることができる光記録媒体としては、動作原理からヒートモード形とフォトンモード形に大別することができる。前者は、レーザー光照射による媒体の加熱冷却過程を利用して、光学的に識別可能な異なる状態(記録状態/消去状態)間を可逆的に変化させるもので、光磁気媒体、相変化媒体、有機系媒体などがこれに属する。後者は、波長で決まる光固有のエネルギーを直接利用して可逆的な光学変化を励起するもので、フォトクロミック媒体、光化学ホールバーニング(PHB)媒体がこれに属する。

【0003】

永続的ホールバーニング(Persistent Spectral Hole Burning, PSHB)は、光吸収を持つ分子またはイオンを分散した固体にレーザー光を照射することで、照射光と同じ波長位置のスペクトルにくぼみ(ホール)が永続的に生じる現象である。ホールバーニングは固体における高分解分光法として効果的な手段であると共に、吸収スペクトルの幅(不均一幅)よりホール幅(均一幅)が狭い場合、波長多重型高密度光メモリとしての応用が期待できる。すなわち、照射レーザーの波長を変えてホールバーニングを行うことで、スポット1点に複数の互いに独立なホールを形成させることができる。このホールの有無に1、0のビットを対応させることで波長多重記録が実現可能なことから超高密度光メモリの実現が可能となる。このような光メモリの材料として、希土類イオンを導入した材料が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、現在、実用レベルまたはそれに近い状態にある媒体は、ヒートモード形である。該ヒートモード形は、いずれも単一波長の光により記録するものであり、記録容量に限界がある。

【0005】

また、フォトンモード形は、基礎的な材料探索レベルにある。フォトンモード形のうち、光化学ホールバーニング媒体は、ホールバーニングという現象を利用して、一個所に異なる波長での情報を重ね書きすることにより、飛躍的に記録容量を増大させることができるという利点がある。しかし、光化学ホールバーニング媒体については、上述した希土類イオンを導入した材料を含め基礎的な材料探索レベルにあり、好適な光化学ホールバーニング媒体の材料は研究段階にある。したがって、光化学ホールバーニング媒体に使用可能な材料の開発が望まれている。

【0006】

そこで、本発明の目的は、飛躍的に記録容量を増大させることが可能な光化学ホールバーニング媒体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、発明者らは、 SiO_2 マトリックス内に種々の錯体を分散させた材料について鋭意研究を積み重ねた結果、室温でもホールを保持し得る材料を見出した。

【0008】

本発明の光化学ホールバーニング媒体は、固体マトリックス中に、希土類錯体及び還元剤を分散させた材料からなることを特徴とする。

【0009】

また、本発明の光化学ホールバーニング媒体の好ましい実施態様としては、希土類錯体が、ユウロピウム(III)クラウンエーテル錯体、ユウロピウム(III)ポリエーテル錯体、ユウロピウム(III)クリプタンド錯体からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

【0010】

また、本発明の光化学ホールバーニング媒体の好ましい実施態様としては、ホールの形成に寄与する希土類錯体、ならびに、ホールの安定性に寄与する還元性有機分子を、分散状態で均一に保持した有機-無機複合化合物であることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の光化学ホールバーニング媒体の好ましい実施態様としては、有機-無機複合化合物が、シラン化合物であることを特徴とする。

【0012】

また、本発明の光化学ホールバーニング媒体の好ましい実施態様としては、シランまたはジシラザン化合物が、ヘキサメチルジシランに代表されるヘキサアルキルジシラン、もしくは、ヘキサメチルジシラザンに代表されるヘキサアルキルジシラザンからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

【0013】

また、本発明の光化学ホールバーニング媒体の好ましい実施態様としては、有機-無機複合化合物が、有機スズ化合物であることを特徴とする。

【0014】

また、本発明の光化学ホールバーニング媒体の好ましい実施態様としては、有機スズ化合物が、 RSnSnR で表される化合物(但し、Rは、アルキル基、又はアリール基を示す。)であることを特徴とする。

【0015】

また、本発明の光化学ホールバーニング媒体の好ましい実施態様としては、固体マトリックスが、シリカ、酸化ゲルマニウム、酸化ホウ素、五酸化リン、酸化テルルに代表されるガラス形成化合物からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

【0016】

また、本発明の光化学ホールバーニング媒体の好ましい実施態様としては、前記固体マトリックスに、さらに Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、及び Ta_2O_5 からなる群から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の光化学ホールバーニング媒体は、固体マトリックス中に、希土類錯体及び還元剤を分散させた材料からなる。本発明は、光化学ホールバーニング現象を呈する材料を用いた光化学ホールバーニング媒体である。

【0018】

本発明において、固体マトリックスとは、光化学ホールバーニング媒体のホスト分子を意味し、特に限定される意図ではない。例えば、固体マトリックスとしては、シリカ、酸化ゲルマニウム、酸化ホウ素、五酸化リン、酸化テルルに代表されるガラス形成化合物からなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。また、前記固体マトリックスには、さらに Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、及び Ta_2O_5 からなる群から選択される少なくとも1種を含むことができる。ゾルゲル法を用いて簡単に作製可能という観点から、固体マトリックスとしては、シリカを挙げることができる。

【0019】

希土類錯体としては、ユウロピウム(III)クラウンエーテル錯体、ユウロピウム(III)ポリエーテル錯体、ユウロピウム(III)クリプタンド錯体からなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。

【0020】

光化学ホールバーニング効果を誘発する一因と考えられる2価への還元が起こりやすいという観点から、希土類錯体としては、好ましくは、ユウロピウム(III)クラウンエーテル錯体である。クラウンエーテルに代表される大環状化合物とは、電子供与性(ドナー)原子として酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子をもつ大環状化合物で、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、24-クラウン-8、ジベンゾ-18-クラウン-6、クリプタンド[2.2]、クリプタンド[2.2.2]などを挙げることができる。本発明において、これらの大環状化合物を使用することができる。

【0021】

2価にユウロピウムイオンと錯形成し易いという観点から、クラウンエーテルとしては、好ましくは、15-クラウン-5(以下、15C5という。)である。

【0022】

希土類金属としては、特に限定されず、例えば、Eu、Sm、Prなどを挙げることができる。2価に還元し易いという観点から、希土類金属として、好ましくは、Euを挙げることができる。

【 0 0 2 3 】

また、本発明で使用する還元剤としては、希土類イオンが還元され易く、逆反応が起こらず、かつ、希土類イオンのゼロフォノン線と吸収が重ならなければ特に限定されないが、好ましくは、希土類錯体と親和性がある分子性有機化合物を挙げることができる。希土類イオンにより電子を渡し易いという観点から、還元剤としては、好ましくは、シランまたはジシラザン化合物、有機スズ化合物を挙げることができる。

【 0 0 2 4 】

シランまたはジシラザン化合物としては、ヘキサメチルジシランに代表されるヘキサアルキルジシラン、もしくは、ヘキサメチルジシラザンに代表されるヘキサアルキルジシラザンからなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。このうち、ゾルゲル反応に用いる一般的な溶媒に溶解易いという観点から、シラン化合物としては、ヘキサメチルジシランを、また、ジシラザン化合物としてはヘキサメチルジシラザンを挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

また、有機スズ化合物としては、 RSnSnR で表される化合物(但し、 R は、アルキル基、アリール基を示す。)を挙げることができる。ゾルゲル反応に用いる一般的な溶媒に溶解易いという観点から、好ましくは、 R は、メチル基である。

【 0 0 2 6 】

還元剤の量は、使用する希土類イオン、錯体配位子、固体マトリックス等により異なり、特に限定されないが、高いホール安定性を保持するという観点から、固体マトリックスを構成する金属成分量に対し、モル比で、 $\sim 20 \text{ mol}\%$ までとすることができる。媒体の透明性、透光性の観点から、好ましくは、 $3\sim 6\text{mol}\%$ である。

【 0 0 2 7 】

次に、本発明の光化学ホールバーニング媒体の製造方法について説明する。本発明の光化学ホールバーニング媒体は、例えば常法のゾルゲル法を用いて製造することができる。ゾルゲル法とは、一般に、含水酸化物ゾルを脱水処理してゲルとし、このゲルを加熱、乾燥して無機酸化物等のある一定形状又は基板上の薄ま

たは厚膜として、調製する方法をいう。

【0028】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、下記実施例に限定して解釈される意図ではない。

【0029】

実施例 1

まず、 SiO_2 に ZrO_2 を添加した固体マトリックスを用いた光化学ホールバーニング媒体をゾルゲル法により作製した。作成手順は以下の通りである。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 5$ (mol比) の溶液に触媒として塩酸を数滴加え、さらに1時間還流した。その後、この溶液に金属アルコキシド $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を $\text{Si}:\text{Zr}=7:3, 5:5, 3:7$ となるようにそれぞれ加え、さらに1時間還流した。 $\text{EuCl}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : 15\text{C}5 = 0.03 : 4 : 4 : 0.03$ を加え、さらに 50°C で2週間、 90°C で2日間乾燥させ、 $(\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2) : [\text{Eu}(15\text{C}5)]^{3+}$ を得た。

【0030】

ホールの形成は、クライオスタットを用いて試料を冷却した後、 $100\text{mW}/\text{mm}^2$ のローダミン6G色素レーザー光を10分間照射することにより行った。ホールの安定性について、 77K でホールを形成させた試料を所定の温度まで昇温し、約1分間保持した後再び 77K まで冷却する温度サイクルをもとに評価した。

具体的に、 SiO_2 と ZrO_2 とを所定の比で混合したセラミックス内に、 EuCl_3 を3mol%、15-crown-5(15C5)を9mol%導入した試料について、 77K でレーザー光を照射することによりホールを形成させた。

【0031】

これらの試料について、レーザー光照射前後の $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_0$ の励起スペクトルを図1に示す。

【0032】

その結果、固体マトリックス中の ZrO_2 量が増加するにつれて、不均一幅に拡大が見られたことから、 ZrO_2 導入によりマトリックス中の Eu^{3+} イオン近傍の局所構

造が不均一になったものと考えられる。しかしながら、形成されたホールの深さは、 ZrO_2 の導入量の増加に伴って浅くなった。また、 $\text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 5 : 5$ では、アンチホールが見られ、これは強固なネットワークが形成されたことによって、 Eu^{3+} イオンと15C5との錯形成が阻害されたためと考えられる。

【0033】

図2は、77Kでホールを形成した $(\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2) : \text{Eu}(\text{15C5})^{3+}$ の温度サイクル特性を示す。図2(a)が $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 = 7:3$ の場合、図2(b)が $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 = 5:5$ の場合、図2(c)が $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 = 3:7$ の場合を、それぞれ示す。

【0034】

マトリックスを構成する成分が、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 = 7:3$ の場合には、300Kまでホールを保持することができた。 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 = 5:5$ の場合には、150Kまでホールを保持することができた。 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 = 3:7$ の場合には、100Kまでホールを保持することができた。このことから、高濃度の ZrO_2 を加えることにより、不均一幅は拡大するもののホール生成効率は低下し、高温ではホール保持できなくなることが明らかとなった。

【0035】

実施例2

次に、上述した複合ガラスの高いホール保持温度の原因を解明するために、 $\text{SiO}_2 : [\text{Eu}(\text{15C5})]^{3+}$ ($\text{EuCl}_3 = 3\text{mol}\%$ 、 $\text{15C5} = 9\text{mol}\%$)について、室温で強度 300mW mm^{-2} 、波長 579.6nm のR6Gレーザー光を2時間照射し、その照射前後の蛍光スペクトルを検討した。蛍光スペクトルの結果を図3に示す。その結果、レーザー照射後の試料において、 Eu^{3+} イオンに基づく $570\sim 720\text{nm}$ の発光強度が低下し、 Eu^{2+} イオンに基づく蛍光ピークが新たに 420nm 付近に出現することが明らかとなった。

【0036】

このことから、PSHB機構としてレーザー照射による Eu^{3+} イオンから Eu^{2+} イオンへの光還元が示唆された。

【0037】

実施例3

実施例2で述べた結果から、 Eu^{3+} イオンから Eu^{2+} イオンへ還元されることで、より良好なホール保持特性を発現し得ることが明らかとなった。

そこで、種々の還元剤を希土類錯体とともに固体マトリックス中に分散させることを試みた。

【0038】

まず、還元剤としてシラン化合物を用いて試験した。具体的に、 $\text{SiO}_2 : \text{Eu}(\text{15C5})^{3+}, \text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ を作製した。作成手順は以下の通りである。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 5$ (mol比) の溶液に触媒として塩酸を数滴加え、さらに1時間還流した。その後、この溶液に $\text{EuCl}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{15C5} : \text{Me}_3\text{SiSiMe}_3 = 0.03 : 4 : 4 : 0.03 : 0.06$ (mol比) を加え、さらに50℃で一週間、90℃で二日間乾燥させ $\text{SiO}_2 : \text{Eu}(\text{15C5})^{3+}, \text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ を得た。典型的なガラス材料の仕込み組成を表1に示す。

【0039】

【表1】

典型的なガラス材料の仕込み組成

TEOS(1:1:5)還流液 : EuCl_3 : H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 15-crown-5 : $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ (mol比)					
1	0.03	4	4	0.03	0.06
1	0.03	4	4	0	0.06
TEOS(1:1:5)還流液 : EuCl_3 : H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 15-crown-5 : $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$					
1	0.03	4	4	0.03	0.03
1	0.03	4	4	0	0.03

【0040】

$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ あるいはクラウンエーテルを入れない試料についても同様の方法で作成した。

【0041】

また、同様の方法により、 $\text{SiO}_2 : \text{Eu}(\text{15C5})^{3+}, \text{Me}_3\text{SnSn}$

Me_3 を得た。

【0042】

ホールバーニング特性については、ローダミン6G色素レーザーを用いてホールを形成させ測定した。また、温度サイクル実験は77Kでホールを形成させた後、100、150、200、250および300Kと順次温度を上げた後約1分間保持し、再び77Kに戻して励起スペクトルを測定することで行った。

【0043】

$\text{SiO}_2:\text{Eu}(15\text{C}5)^{3+}$, $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ および $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ の77Kにおけるレーザー照射前後の励起スペクトルとその差スペクトルを図4(a) および (b) に示す。

【0044】

照射前の試料では、579-581nmの波長領域に Eu^{3+} イオンの $^7\text{F}_0-^5\text{D}_0$ の遷移に対応する励起スペクトルが観察された。これらのスペクトルにローダミン6G色素レーザーを100mW/mm²で600秒間照射したところ、図に示すように半値幅0.125nmのホールが観察された。

【0045】

クラウンエーテルの入っていないものについては、レーザーを照射してもスペクトル全体の発光強度が単に減少するのみでホールは形成されなかった。このことから、マトリックス中では単独の Eu^{3+} イオンよりもクラウンエーテルと錯形成した Eu^{3+} イオンの方が励起状態において $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ から電子を受け取り易く、これにより効率良くホールを形成できることが明らかになった。

【0046】

$\text{SiO}_2:\text{Eu}(15\text{C}5)^{3+}$, $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ についてもスペクトルを観察した。 $\text{SiO}_2:\text{Eu}(15\text{C}5)^{3+}$, $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ の77Kにおけるレーザー照射前後の励起スペクトルとその差スペクトルを図5に示す。

【0047】

その結果、 $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ についてもクラウンエーテルの入っているも

のについてはホール形成が確認された(半値幅は、0.141nm)。クラウンエーテルの入っていないものについては、ホールは形成されなかった。したがって、マトリックス中では単独の Eu^{3+} イオンよりもクラウンエーテルと錯形成した Eu^{3+} イオンの方が励起状態において $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ から電子を受け取り易く、これにより効率良くホールを形成できることが明らかになった。

【0048】

実施例4

次に、本発明の一実施態様の光化学ホールバーニング媒体について、温度サイクル特性を調べた。

【0049】

まず、 $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ 、 $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ 、及び $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}$ を作成した。 $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ については、 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ の代わりに $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ を用いる以外、また、 $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}$ については、有機-無機複合化合物を使用しない事以外、実施例3と同様の方法を用いて作成した。

【0050】

これらについて温度サイクル特性を調べた。即ち、 $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}$ 、 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ および $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}\cdot\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ における77Kで形成させたホールの77-300Kにおける温度サイクル特性を調べた。結果を図6に示す。図6(a)は、 $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ の温度サイクル特性を示す図である。図6(b)は、 $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ の温度サイクル特性を示す図である。図6(c)は、 $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}$ の温度サイクル特性を示す図である。

【0051】

$\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ については、300Kまでホールが保持された。 $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ については、250Kまでホールが保持された。

【0052】

温度の上昇と共に均一幅は広がり、ホールの深さは減少するものの、300Kで $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ を含む場合、0.479nmの半値幅で、深さが77K

のものの約70%となるホールが保持された。250Kの $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ では0.474nmの半値幅と77Kのそれのおよそ61%のホール深さが保持された。したがって、還元剤を加えた媒体は、クラウンエーテル錯体のみのものと比較してホールの温度安定性が向上していることが分かる。これは、還元剤として機能する Me_3MMMe_3 を($\text{M}=\text{Si}$ 又は Sn)導入することで、還元に伴い $\text{M}-\text{M}$ 結合が開裂し逆反応が起こりにくくなったためと考えられる。

【0053】

実施例5

次に、還元剤の濃度を変化させて温度サイクル特性を調べた。試料の作製は、実施例3に記載された方法にしたがった。還元剤として、 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ を用いた。

【0054】

温度サイクル特性の結果を、図7に示す。図7は、 $\text{SiO}_2:\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ の温度サイクル特性を示す。図7(a)は、3mol%の $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ を用いた場合、図7(b)は、6mol%の $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ を用いた場合を、それぞれ示す。

【0055】

図7から明らかなように、6mol%の $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ を用いた場合の方が、3mol%のものよりホールの安定性が高いことが分かる。これは、 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ の増加によって、還元される $\text{Eu}(\text{15C5})^{3+}$ の量が増加し、ホールがそれだけ戻りにくくなったためと考えられる。

【0056】

実施例6

次に、固体マトリックスを変化させた場合のスペクトルを調べた。固体マトリックスとして、 SiO_2 に、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、又は Ta_2O_5 を導入したものを用いた。実施例1に記載の方法により、同様に試料を作製した。

【0057】

これらの試料について、レーザー照射し、励起スペクトルを観察した。図8は、 $\text{SiO}_2\text{-MxOy}$ ($\text{Si}:\text{M}=7:3$) : $[\text{Eu}(\text{15C5})]^{3+}$ ($\text{Eu}^{3+}:\text{15C5}=1:3$) の77Kにおけるレーザー照射前後の励起スペクトルを示す。

【0058】

いずれの場合も生成したホールの深さは、 SiO_2 単独と比べて顕著な違いは見られなかった。

【0059】

ホール幅に関しては、 SiO_2 に Al_2O_3 を導入した場合、 Al^{3+} が非架橋酸素と結合し $[\text{AlO}_4]$ としてネットワークを形成する。これによって、 Eu^{3+} イオン近傍の局所構造が強化され、ホール幅が狭くなる。 ZrO_2 及び Ta_2O_5 を導入した場合にも、同様の効果があると考えられる。

【0060】

これに対して、 SiO_2 に TiO_2 を導入した場合、 SiO_2 よりもホール幅が広がる傾向を示した。これは、 $[\text{TiO}_4]$ は、非架橋酸素よりも架橋酸素と結合すると考えられるからである。

【0061】

次に、これらの温度サイクル特性を調べた。図9及び図10は、 $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y\text{: [Eu(15C5)]}^{3+}$ の 77 K で生成したホールの温度サイクル特性を示す。

いずれも室温までの温度サイクル後もホールが確認された。特に、 ZrO_2 及び Ta_2O_5 を導入した場合には、 Al_2O_3 を導入した場合よりも室温で深いホールが残存した。

【0062】

いずれの固体マトリックスを用いた場合にも、高温で高いホール安定性を示した。これは、 Eu^{3+} イオン近傍の局所構造が強化されたこと、及び重い元素を加えることによる格子振動が抑制されたこと等によるものと考えられる。

【0063】

【発明の効果】

本発明のホールバーニング媒体によれば、照射するレーザー光の波長に応じて信号を書き込むことができるという有利な効果を奏する。

【0064】

また、本発明のホールバーニング媒体によれば、室温で動作可能な波長多重型光メモリを実現できるという有利な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 レーザー光照射前後の $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 : [\text{Eu}(\text{15C5})]^{3+}$ の励起スペクトルを示す図である。

【図 2】 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 : [\text{Eu}(\text{15C5})]^{3+}$ の温度サイクル特性を示す図である。図 2 (a)が $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 = 7:3$ の場合、図 2 (b)が $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 = 5:5$ の場合、図 2 (c)が $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 = 3:7$ の場合を、それぞれ示す。

【図 3】 レーザー光照射前後の $\text{SiO}_2 : [\text{Eu}(\text{15C5})]^{3+}$ の蛍光スペクトルを示す図である。

【図 4】 本発明の一実施態様の光化学ホールバーニング媒体について、レーザー照射前後におけるスペクトルを示す。

【図 5】 本発明の一実施態様の光化学ホールバーニング媒体について、レーザー照射前後におけるスペクトルを示す。

【図 6】 本発明の一実施態様の光化学ホールバーニング媒体について、温度サイクル特性を示す。(a)は、 $\text{SiO}_2 : \text{Eu}(\text{15C5})^{3+} \text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ の温度サイクル特性を示す図である。(b)は、 $\text{SiO}_2 : \text{Eu}(\text{15C5})^{3+} \text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ の温度サイクル特性を示す図である。(c)は、 $\text{SiO}_2 : \text{Eu}(\text{15C5})^{3+}$ の温度サイクル特性を示す図である。

【図 7】 $\text{SiO}_2 : \text{Eu}(\text{15C5})^{3+} \text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ の温度サイクル特性を示す。(a)は、3mol%の $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ を用いた場合、(b)は、6mol%の $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ を用いた場合を、それぞれ示す。

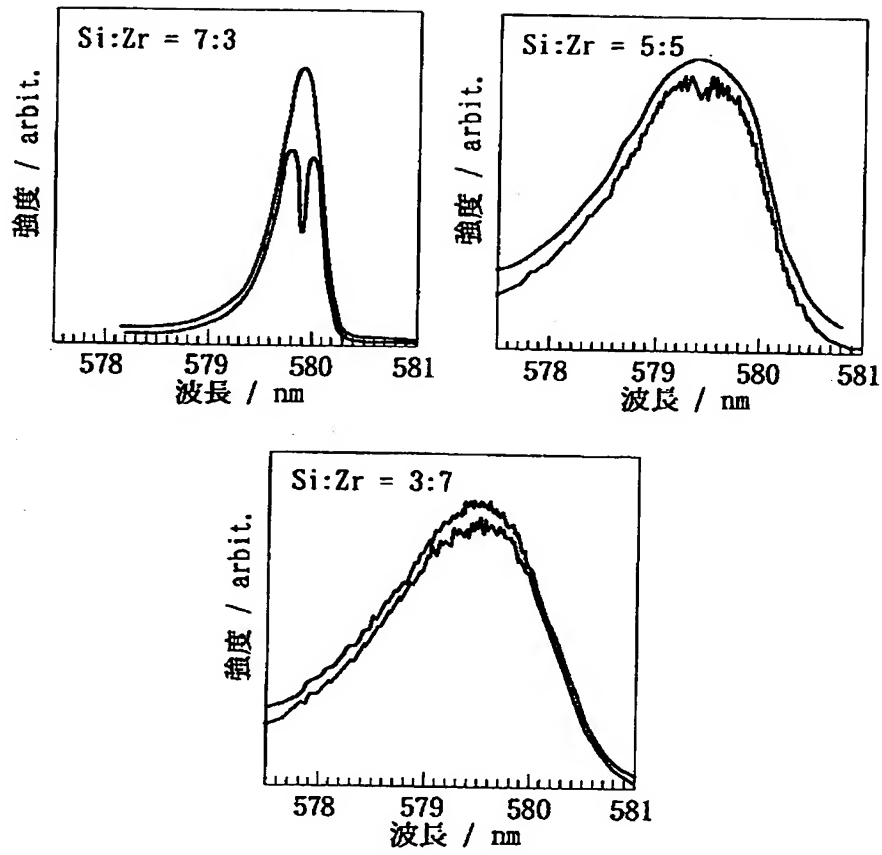
【図 8】 $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{Si}:\text{M}=7:3$) : $[\text{Eu}(\text{15C5})]^{3+}$ ($\text{Eu}^{3+} : 15\text{C5} = 1 : 3$) の 77Kにおけるレーザー照射前後の励起スペクトルを示す。

【図 9】 $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y : [\text{Eu}(\text{15C5})]^{3+}$ の 77Kで生成したホールの温度サイクル特性を示す。

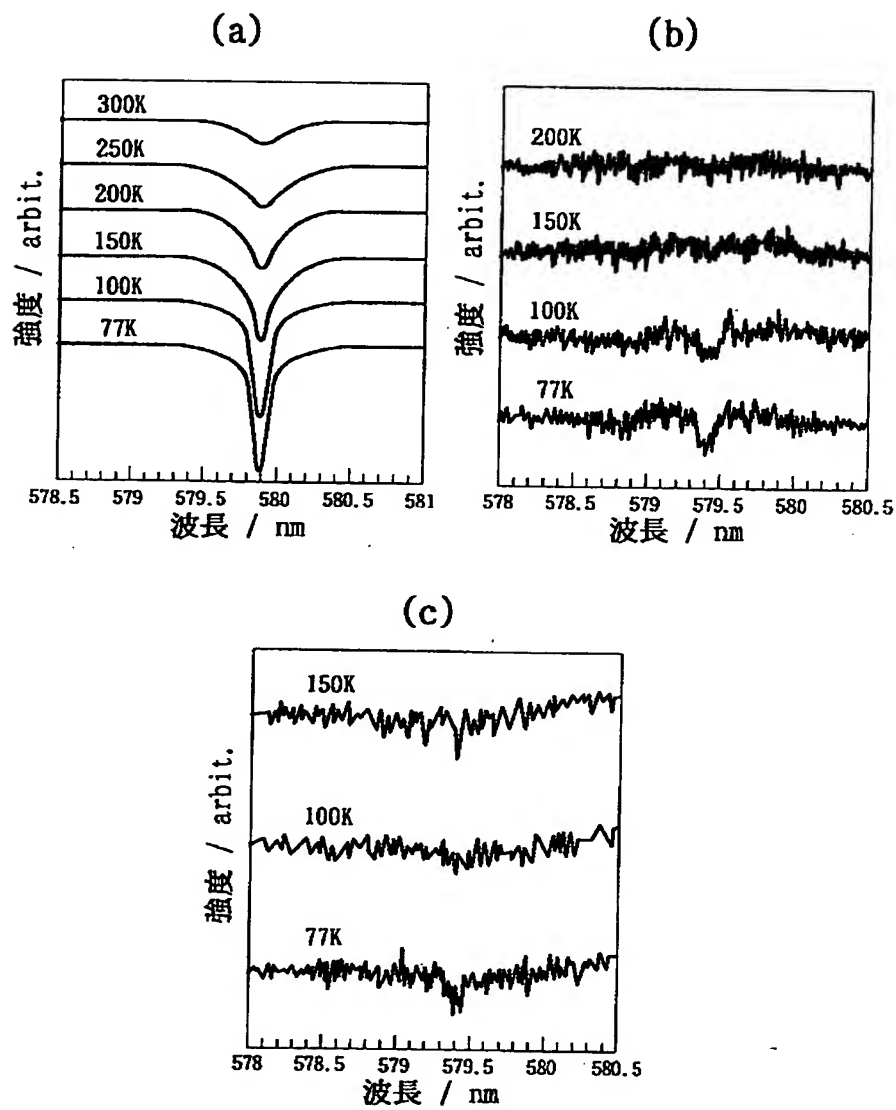
【図 10】 $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y : [\text{Eu}(\text{15C5})]^{3+}$ の 77Kで生成したホールの温度サイクル特性を示す。

【書類名】 図面

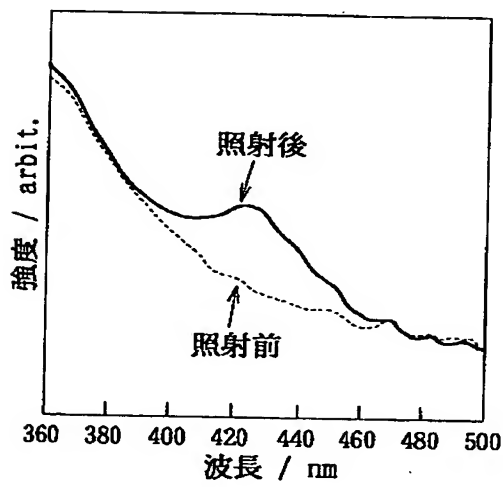
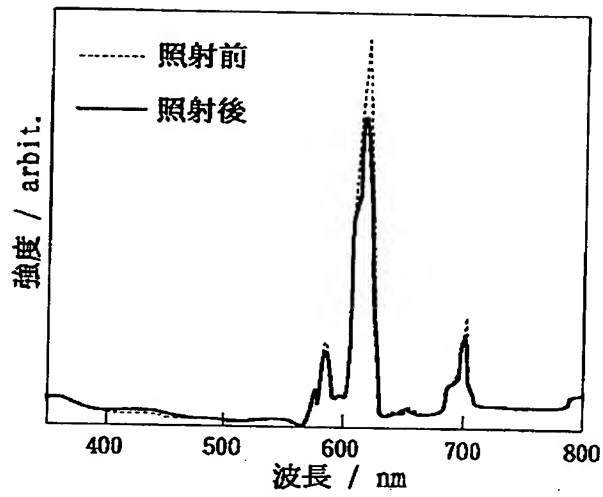
【図 1】



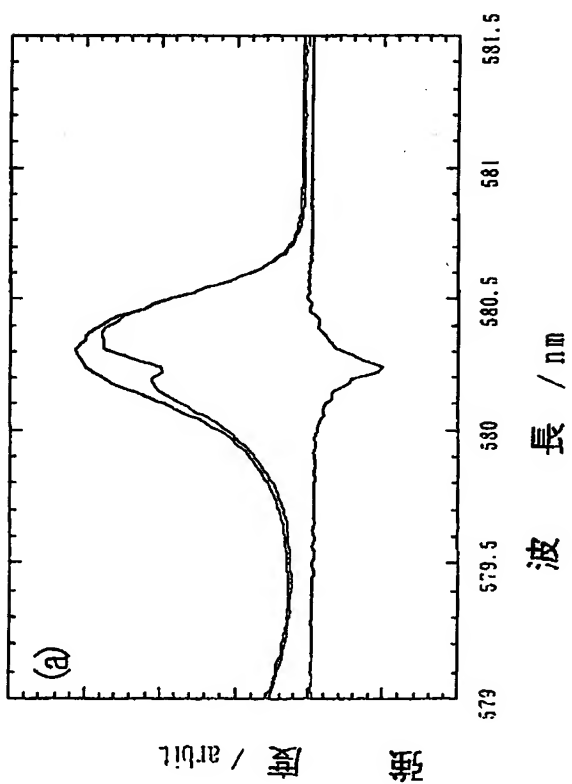
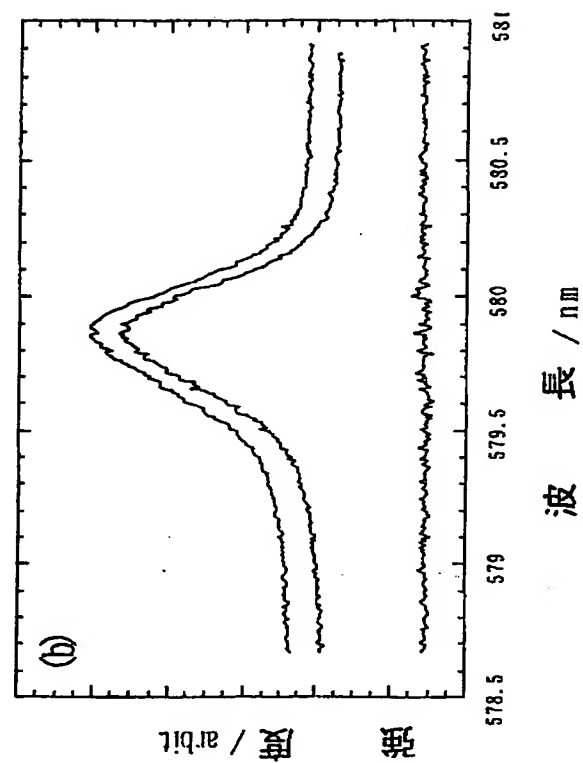
【图 2】



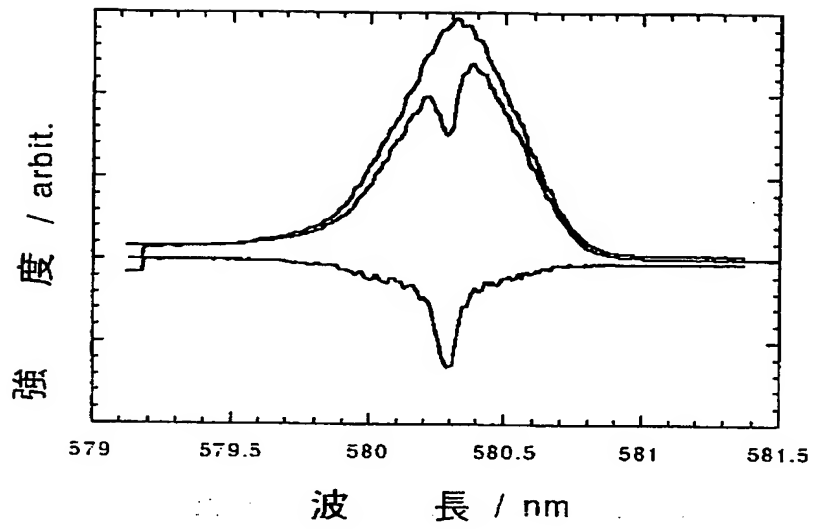
【図3】



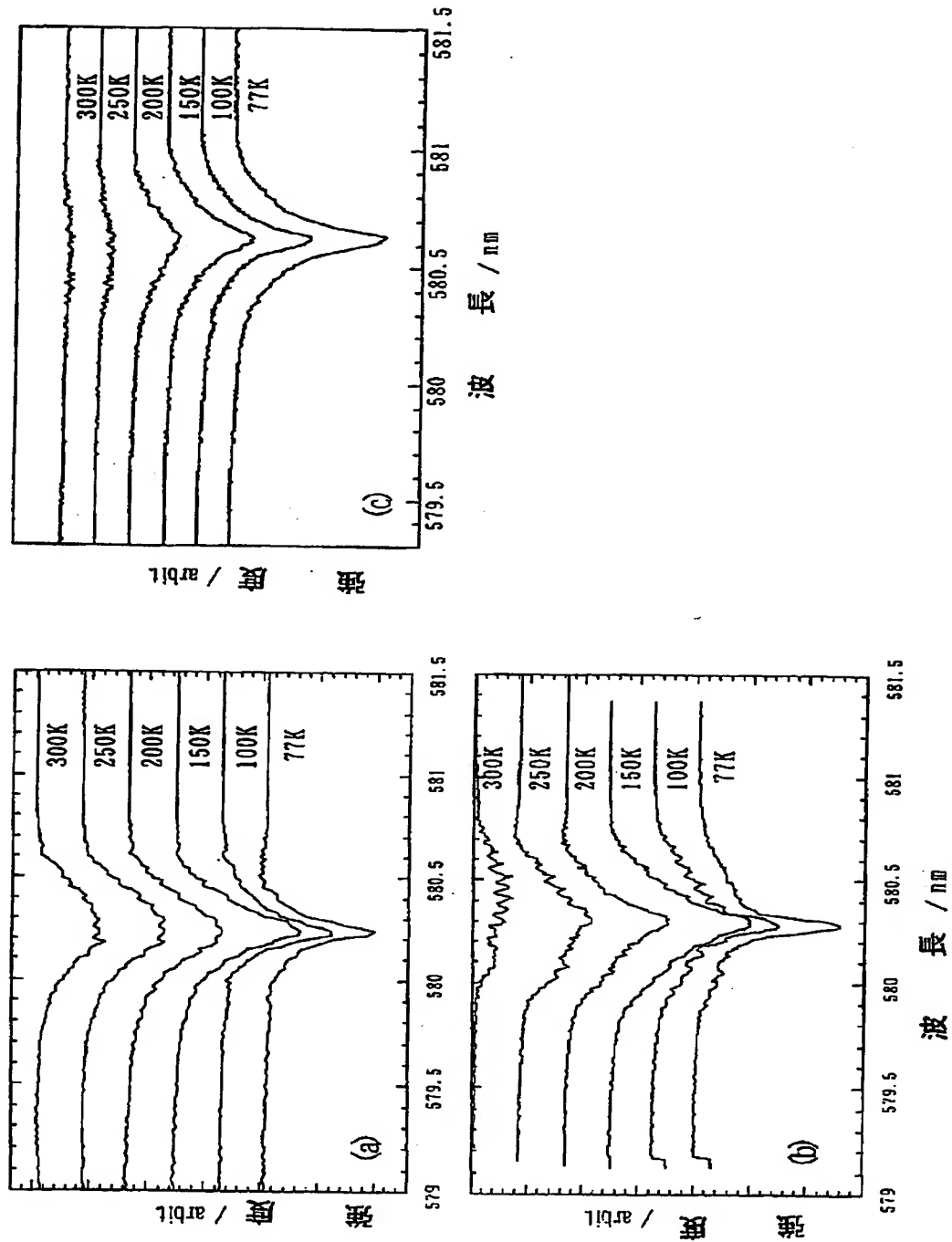
【図4】



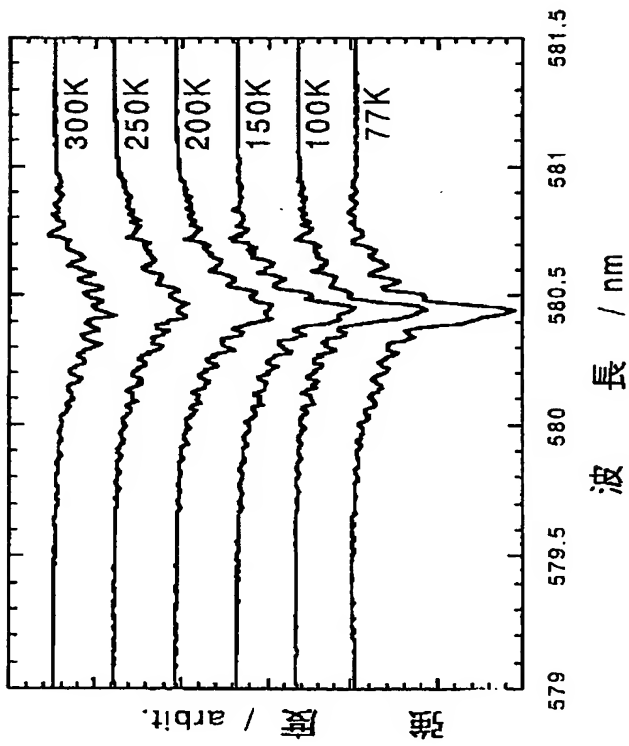
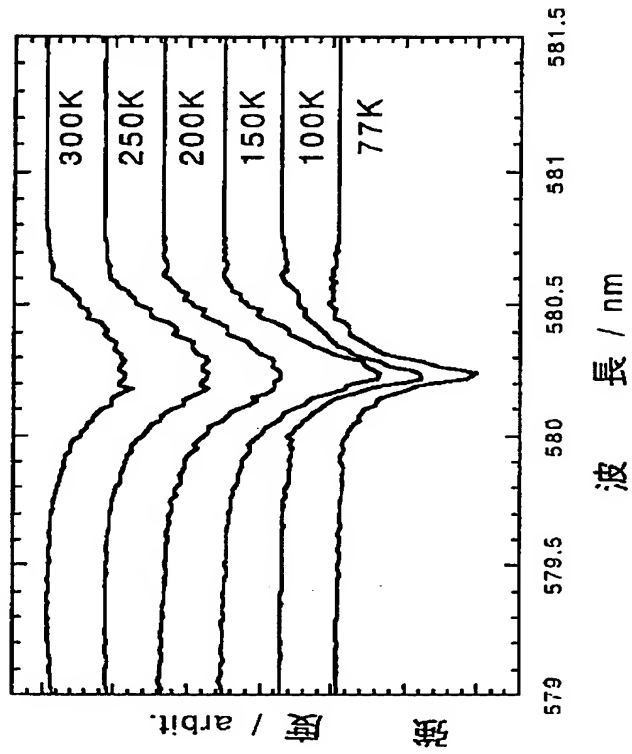
【図5】



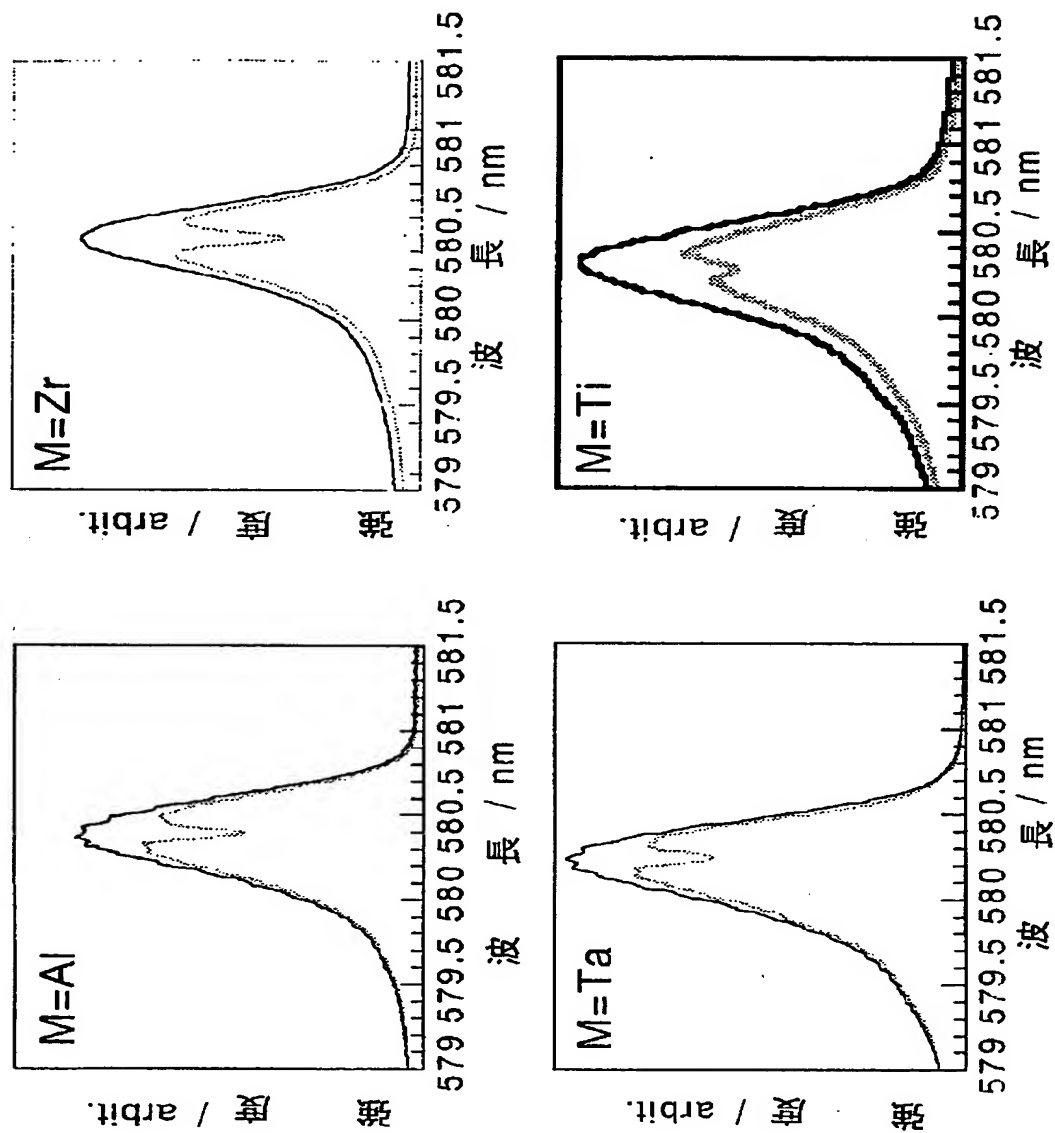
【図 6】



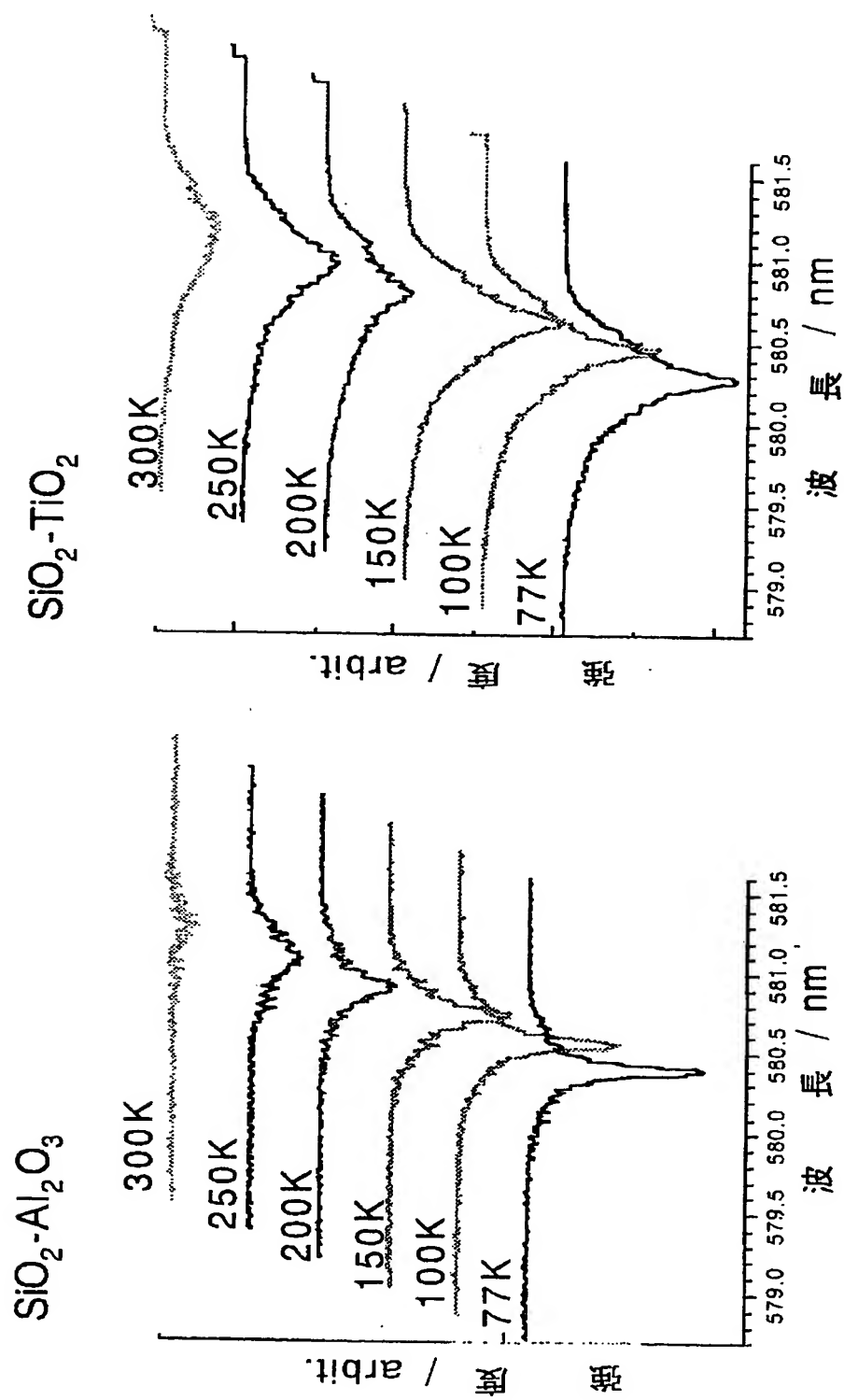
【図 7】



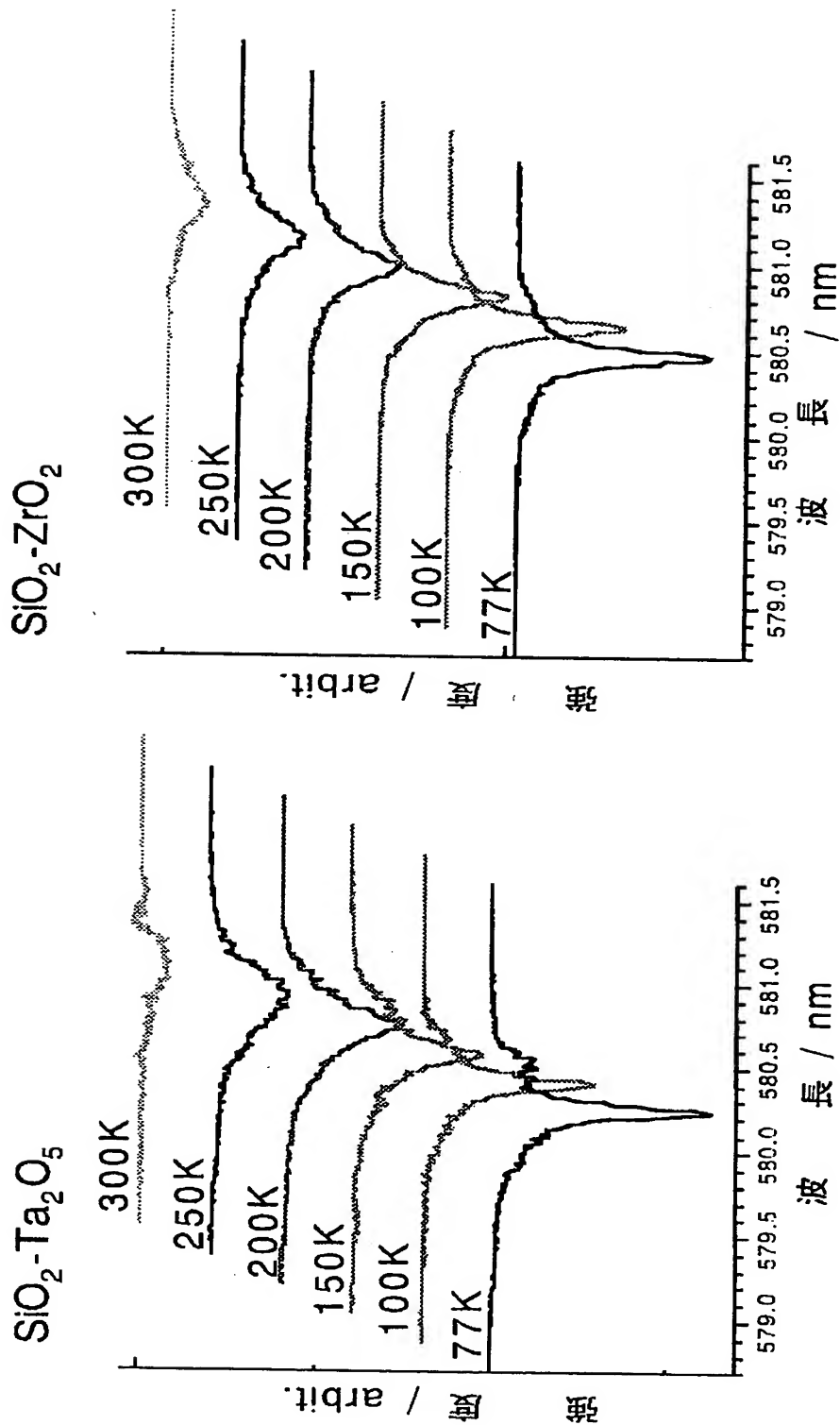
【図8】



【图9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 飛躍的に記録容量を増大させることが可能な光化学ホールバーニング媒体を提供することにある。

【解決手段】 本発明の光化学ホールバーニング媒体は、固体マトリックス中に、希土類錯体及び還元剤を分散させた材料からなることを特徴とする。また、希土類錯体が、ユウロピウム(III)クラウンエーテル錯体、ユウロピウム(III)ポリエーテル錯体、ユウロピウム(III)クリプタンド錯体からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-057113
受付番号	50100292669
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成13年 3月 2日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	391016945
【住所又は居所】	大阪府吹田市山田丘1番1号
【氏名又は名称】	大阪大学長

【代理人】

申請人

【識別番号】	100072051
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関3-2-4 霞山ビル7階
【氏名又は名称】	杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】	100059258
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関3-2-4 霞山ビル7階
【氏名又は名称】	杉村 暁秀

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[391016945]

1. 変更年月日	1991年 1月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府吹田市山田丘1番1号
氏 名	大阪大学長